

INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE SiCp EN EL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AA6061 OBTENIDA POR COMPACTACIÓN ISOSTÁTICA Y EXTRUSIÓN EN CALIENTE DE POLVOS

J.A. García¹, T. Ruiz¹, S. Merino¹, A. Pardo², M.C. Merino² y L.E.G. Cambronero³

¹ Dpto. de Tecnología Industrial, Universidad Alfonso X El Sabio, 28691, Villanueva de la Cañada, Madrid,.

² Dpto de Ciencia de Materiales, Facultad de Químicas, Universidad Complutense, 28040, Madrid,

³ Dpto de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. ETSI Minas UPM. 28003 Madrid

smerino@uax.es

Resumen: Se ha estudiado el comportamiento a la corrosión de materiales compuestos A6061/SiCp obtenidos por compactación isostática y extrusión en caliente de polvos mediante ensayos de polarización cíclica. El estudio de la naturaleza de los productos de corrosión se ha llevado a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) después de la realización de los ensayos, con objeto de estudiar la influencia de la proporción de refuerzo en el comportamiento a la corrosión. El proceso de corrosión está significativamente influenciado por la adición de partículas reforzantes, debido a que las intercaras matriz/SiCp son centros preferentes de ataque localizado por picadura.

1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales compuestos de matriz de aluminio presentan una discontinuidad en la capa pasiva debido a la presencia del refuerzo, esto hace que en las proximidades del refuerzo la matriz está más tensionada y se produzca una acumulación de dislocaciones que modifica la distribución de fases intermetálicas favoreciendo la precipitación de éstas en la proximidad del refuerzo y generando sitios preferentes para la corrosión [1,2].

Si el refuerzo no es conductor, el par galvánico es muy bajo, pero los refuerzos de grafito son muy conductores, lo cual favorece la aparición de un par galvánico actuando el refuerzo como zona catódica, y la matriz como zona anódica, produciéndose la disolución de la misma alrededor de la partícula de refuerzo [3]. Estudios electroquímicos sobre la influencia del refuerzo demostraron que las aleaciones AA2024, AA5456 y AA6061 se comportan de forma semejante con y sin refuerzo de SiC [4].

En relación con la localización de las picaduras, algunos autores afirman que se producen en la interfase Al/SiC debido al debilitamiento de la capa pasiva o por generación de resquicios, mientras que otros constatan la existencia de picaduras aleatoriamente distribuidas en toda la superficie [5,6]. El tamaño y la forma del refuerzo influye en la corrosión localizada, cuanto más grande sea el refuerzo más intensa es la corrosión y cuanto más fina y dispersa sea su distribución, menor es la velocidad de corrosión [7].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se estudia el comportamiento a la corrosión de la aleación AA6061 obtenida por compactación isostática

en frío de polvos a 69 MPa y posterior extrusión del compacto en verde a 520°C para obtener barras de sección rectangular de 18mmx5mm. Se obtiene por el mismo proceso el material compuesto con 10 y 20% de SiC en volumen con una densidad de 2.76 g/cm³. El tamaño del polvo de la aleación está comprendido entre 10 y 53 µm y las partículas de refuerzo poseen un tamaño máximo de 6,5 µm.

2.1 Ensayo de polarización

Los ensayos de polarización se realizaron en una celda electroquímica en la que el área expuesta está limitada por una arandela de goma con el fin de mantener siempre constante la superficie de la probeta en contacto con el electrolito. Las probetas se prepararon desbastando con papel de SiC hasta grano P1000 y puliendo con pasta de diamante de 3µm para eliminar la deformación superficial debida al desbaste y conseguir una superficie homogénea que nos proporcione unos resultados lo más repetitivos posible.

Los ensayos de polarización cíclica se realizaron con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s desde -300 a +400mV respecto al potencial en circuito abierto limitando la intensidad de corriente a 5 mA. Se dejó estabilizar el potencial en circuito abierto (OCP) durante 30 minutos antes de proceder con el ensayo. El ensayo se realizó de acuerdo con lo especificado en las normas ASTM G5-94 y G102-89 [8, 9].

La celda electroquímica utilizada para estas medidas consta de un electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl), un contraelectrodo de grafito, un electrodo de trabajo (material objeto de estudio con área expuesta = 0,28 cm²) y solución salina NaCl 3,5% en masa.

Los materiales ensayados permanecieron en la disolución durante intervalos de tiempo de 1 hora, 1, 3, 5 y 7 días con objeto de evaluar el efecto del tiempo de inmersión en el comportamiento a la corrosión.

2.2 Caracterización de los productos de corrosión

Con el fin de establecer el tipo de ataque producido sobre la superficie del material y el aspecto de la capa de productos de corrosión, se realizó un estudio mediante SEM para los distintos tiempos de ensayo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Ensayos electroquímicos

En los estudios electroquímicos de un solo ciclo, aplicados a las aleaciones de aluminio es difícil distinguir entre el potencial de corrosión y el de picadura al encontrarse muy próximos, por lo que se hace necesario el empleo de la técnica de doble polarización cíclica para distinguir ambos. En disoluciones aireadas en las que no aparece una región clara de pasividad en la que se pueda ver donde se produce la picadura, se realiza un segundo ciclo de polarización para determinar el potencial de picadura.

Algunos autores determinan el potencial de picadura en el primer ciclo de la curva [10], trazando una recta vertical en el punto del segundo ciclo de polarización en el que se produce una clara variación de pendiente (fig. 1-D), el punto de corte de esta recta con la curva del primer ciclo es el potencial de picadura, punto A, así mismo la intensidad en este punto se considera como intensidad residual de pasivación (fig. 1-E). El punto en el que, en la curva de ida del primer ciclo, se produce una intensidad de corriente cero se considera el potencial de corrosión, (punto B). El potencial de protección, se determina como el punto de corte de la vuelta del primer ciclo con la ida del primer ciclo, (punto C).

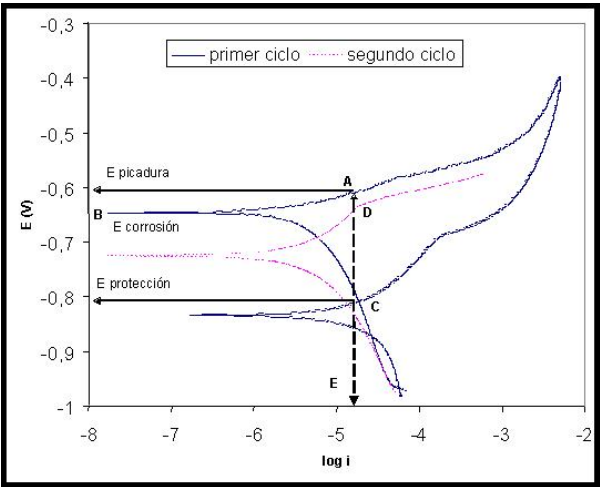


Figura 1: Curva de doble polarización cíclica para el material AA6061.

En la figura 2 se muestran las gráficas de polarización de doble ciclo para los tres materiales después de 1 hora en NaCl 3,5%, se puede apreciar como el Epic no presenta cambios apreciables al aumentar el contenido de refuerzo.

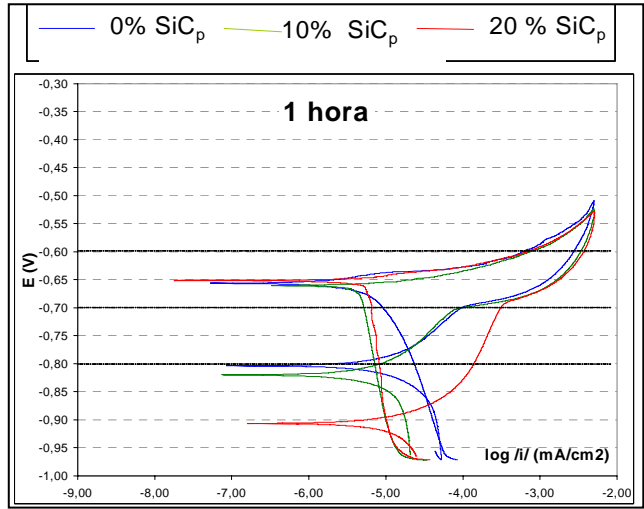


Figura 2: Curvas del primer ciclo de polarización para los tres materiales después de 1 hora.

A partir de los ensayos de polarización se obtienen los datos de la Tabla 1.

valores de potencial (V)		de AA6061	AA6061/ SiC/ 10p	AA6061/ SiC/ 20p
1 hora	Epic	-0,607	-0,667	-0,659
	Ecor	-0,647	-0,670	-0,663
	Epro	-0,810	-0,807	-0,819
1 día	Epic	-0,605	-0,654	-0,664
	Ecor	-0,692	-0,735	-0,711
	Epro	-0,839	-0,819	-0,842
3 días	Epic	-0,615	-0,656	-0,641
	Ecor	-0,717	-0,676	-0,771
	Epro	-0,885	-0,850	-0,828
5 días	Epic	-0,596	-0,653	-0,655
	Ecor	-0,714	-0,661	-0,723
	Epro	-0,880	-0,866	-0,847
7 días	Epic	-0,597	-0,647	-0,676
	Ecor	-0,728	-0,735	-0,735
	Epro	-0,888	-0,850	-0,820

Tabla 1: Valores de potencial, obtenidos en los ensayos de polarización respecto al electrodo Ag/AgCl 3M.

Estudio del potencial de picadura.

El material base sin refuerzo tiene un potencial de picadura mayor que el material con refuerzo, lo cual indica que la presencia de partículas hace al material más susceptible al ataque localizado por picadura, independientemente de la cantidad de refuerzo ya que apenas hay variación en el potencial de picadura entre los materiales reforzados con 10% y 20% de partículas.

La variación del potencial de picadura en función del tiempo que está en contacto con el medio agresivo, es prácticamente nula, tanto en el material base como en el reforzado.

Estudio del potencial de corrosión.

El potencial de corrosión disminuye hasta llegar a 3 días, a partir de ese tiempo se mantiene prácticamente constante, ya que es a partir de 3 días cuando aparece una zona pasiva. Este hecho puede estar asociado a la formación de una capa de productos de corrosión.

El potencial de corrosión del material base es ligeramente más noble que el de los materiales reforzados debido posiblemente a que la adición de SiCp interrumpe la continuidad de la capa pasiva.

Resistencia a la nucleación de picaduras.

La diferencia entre el potencial de picadura y el de corrosión va a definir la amplitud de la zona pasiva, es decir la resistencia a la nucleación de picaduras. Por tanto cuanto mayor sea esta diferencia mayor va a ser la resistencia de los materiales al ataque localizado por picadura.

En líneas generales, se aprecia que la protección de todos los materiales frente al fenómeno de corrosión localizada por picadura es muy baja, ya que los potenciales E_{pic} y E_{corr} son prácticamente iguales y por tanto, la diferencia tiende a cero. La consecuencia de esto es que al potencial de corrosión se produce el ataque por picadura.

Estudio de la diferencia entre el E_{rp} y el E_{corr} .

El potencial de protección está por debajo del potencial de corrosión por lo que el material una vez que se ha producido el ataque localizado por picadura no es capaz de repasivarse.

Capacidad de repasivación.

La diferencia entre E_{pic} y E_{rp} nos da una idea de la capacidad de repasivación de estos materiales. Cuando esta diferencia tiende a cero la capacidad de repasivación es elevada. En este caso, $E_{pic} - E_{rp}$ es del orden de 200-300 mV, lo que indica de la capacidad de repasivación de estos materiales es baja. Este hecho puede ser debido a que los productos pulvimetalúrgicos presentan una elevada heterogeneidad (intercaras, dislocaciones, etc.). No obstante la capacidad de

repasivación aumenta con la adición de SiCp. Como consecuencia, la presencia de partículas favorece la nucleación de los productos corrosión en la interfase matriz/SiCp taponando las intercaras activas con estos productos de corrosión.

Caracterización de los productos de mediante SEM.

El material base AA6061 sin refuerzo después de 7 días de ensayo presenta grandes picaduras que se pueden apreciar a simple vista. Una vez que la picadura ha quedado al descubierto, en su interior se produce un cambio de pH impidiendo que se repasive. Si el tamaño es grande impide que se vuelva a crear una capa compacta en el exterior, por lo que el medio agresivo encuentra un camino por el que seguir penetrando en la picadura y extender el ataque alrededor de ésta.

La mayor parte de la superficie de la muestra está cubierta por una capa homogénea y compacta, apareciendo alrededor de las picaduras unos depósitos blanquecinos de aspecto gelatinoso que corresponden a bayerita (figura 3). Esta capa de productos de corrosión homogénea y continua (β -bayerita), no es totalmente protectora puesto que en 7 días muestra agrietamiento y con el paso del tiempo llegaría a formar el típico aspecto de capa cuarteada.

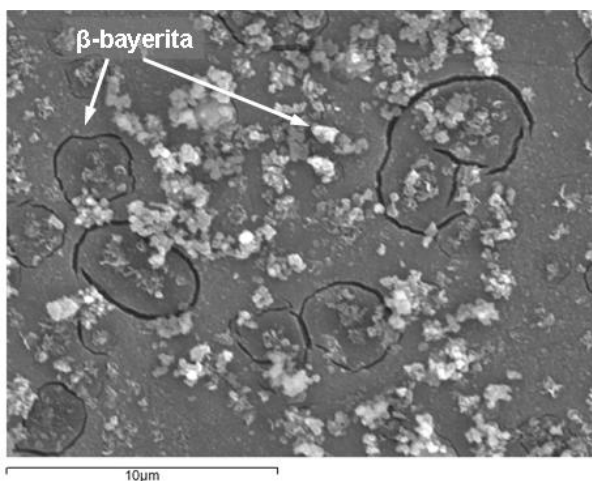


Figura 3: Micrografía obtenida por SEM del material AA6061, ensayado a doble polarización cíclica (7 días).

En la observación del material AA6061/SiCp/10% después de 3 días de inmersión, se detectaron picaduras de tamaño similar, distribuidas por toda la superficie expuesta.

Se puede destacar que la presencia de refuerzo favorece la rotura de la capa pasiva al ser éste una discontinuidad en el crecimiento de la misma. La rotura se produce a partir de una picadura, originándose ésta en una intercara matriz/SiC. Cuando la grieta progresa lo hace siguiendo el camino más fácil, de forma que si encuentra en su camino una partícula cambia la orientación y la rodea ya que la intercara matriz/SiCp es menos adherente. En la figura 4, se observan tanto las partículas y las picaduras como el avance de las grietas alrededor de SiCp.

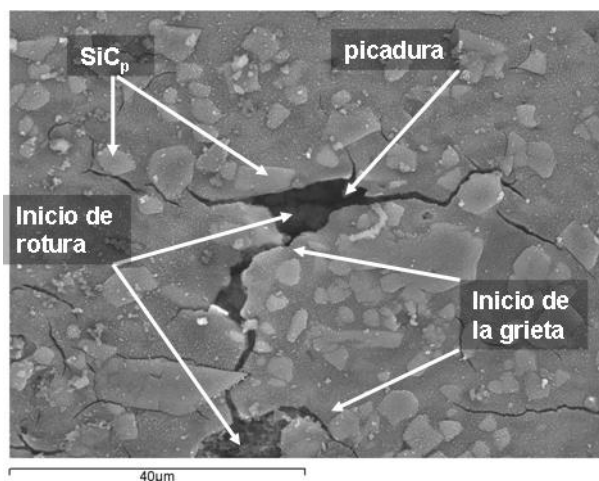


Figura 4: Micrografía de SEM del material AA6061 /SiCp/10%, ensayado a doble polarización cíclica (3 días).

El material AA6061/SiC/10p ensayado después de 7 días, muestra un aumento en el espesor de la capa de productos de corrosión, dicha capa recubre totalmente la superficie tapando las partículas de refuerzo (figura 5). Se distinguen zonas en las que hay un mayor grosor de capa de productos de corrosión (zonas A). Un aumento del volumen de la capa de productos de corrosión induce tensiones y posterior desprendimiento (zonas B), originando de nuevo zonas preferentes de ataque ya que el material tiene una menor capa protectora (zonas C).

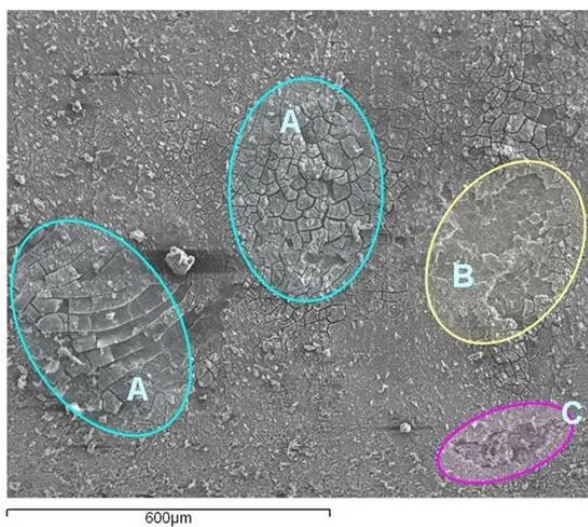


Figura 5: Micrografía de SEM del material AA6061 /SiC/10p ensayado a doble polarización cíclica (7 días).

El material reforzado con 20% de partículas, ensayado después de 7 días, muestra una gruesa capa superficial de productos de corrosión que recubren toda la superficie tapando al refuerzo, aparecen picaduras más grandes que en el material con 10% de refuerzo y éstas son más profundas que las observadas después de 3 días.

4.- CONCLUSIONES.

I. La adición de refuerzo disminuye el potencial de picadura del material base haciendo dicho material

más susceptible al ataque por picadura independientemente de la proporción de refuerzo. Esto puede ser debido a que la adición de SiC_p rompe la continuidad de la capa pasiva protectora.

II. La protección de todos los materiales frente al fenómeno de corrosión localizado por picadura es muy baja, ya que los potenciales de picadura y corrosión son prácticamente iguales, por tanto en estas aleaciones al potencial de corrosión se produce el ataque por picadura.

III. La diferencia entre el potencial de picadura y el de protección es mucho mayor en el material sin refuerzo que en el reforzado. Esto podría deberse a que el material reforzado tiene más lugares de ataques preferentes por picadura que el material sin refuerzo, generándose en éste último menos picaduras pero de mayor tamaño siendo más difícil la repasivación.

IV. El crecimiento de la capa pasiva aumenta gradualmente en los tres materiales hasta los tres días, a partir de ahí se estabiliza. La capa de productos de corrosión tiene carácter ligeramente protector.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. A. López Caballero, E. Martín, M.T. Baile, A. Forn y J. M Bastidas, Boletín de la S. Española de Cerámica y Vidrio, 44 [6] (2005) 393-398.
- [2] A. Ureña, E. Otero, M.V. Utrilla, P. Rodrigo, Boletín de la S. Española de Cerámica y Vidrio, 43 [2] (2004) 233-236.
- [3] S. Payan, Y. Le Petitcorps, J-M. Olive, H. Saadaoui, Composites: Part A, 32 (2001) 585-589.
- [4] A. Jiménez-Morales, E.M. Ruiz Navas, J.B. Fogagnolo, J.M. Torralba, Boletín de la S. Española de Cerámica y Vidrio, 43 [2] (2004) 196-199.
- [5] A. Pardo, M.C. Merino, M.D. Lopez, F. Viejo and M. Carboneras, Corrosion Engineering, Science and Technology, 39 [1] (2004) 82-88.
- [6] A. Pardo, M.C. Merino, S. Merino, F. Viejo, M. Carboneras y R. Arrabal. Corrosion Science, 47 (2005) 1750-1764.
- [7] O.P Modi, B.k. Prasad, R.Dasgupta, A.K. Jha D.P. Mondal. Materials Science ans Technology, 158 [8] (1999) 933-938
- [8] Norma ASTM Standars G5-94. ASTM International, Philadelphia, 3.02 (1999).
- [9] Norma ASTM Standars G102-89. ASTM International, Philadelphia, 3.02 (1999).
- [10] G.E. Kiortsidis, S.M. Skolianos, E.G. Pavlidou. Corrosion Science, 41 (1999) 1185-1203.